

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

実施例 5

実施例 1 で得たポリエーテルエステルを熱プレス法により 50 μ 厚みのフィルムとした。

一方、ジオクテフタレート 35 含有する可塑化塩ビのシート (0.8 mm) を用意し、両者を 180°C に加熱されたヒートシーラーで約 1 kg/cm² の圧力で 2 秒間加熱接着したところ、界面のテーピール剝離に要する応力は 1000 g/cm² 以上であつた。熱水処理 (100 × 3 hr) によつても接着力はほぼ 100 倍保持された。

比較のためにポリエチレンテレフタレート (A)、ポリε-カプロラクタム (B)、ε-カプロラクタムとラクロラクタムの 50/50 (モル比) 共重合体 (C)、ポリエステル型ウレタン (D: 日本ポリウレタン・パラブレン 268)、ポリエーテル型ウレタン (E: 日本エラストラン・エラストラン・E385F) のフィルムを可塑化塩ビシートと各々同様の条件で接着させたがいずれも接着力は極めて低かつた。

初期接着力 (g/cm²)

熱水処理

A	~ 0	—
B	~ 0	—
C	~ 0	—
D	40	剝離
E	20	剝離

4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は本発明に係る医療用積層成形体の一態様であるチューブ横断面図を、そしてピンの一部分切断面図をそれぞれ示す。

主な記号の説明

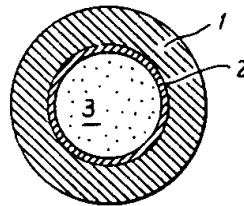
- 1: 積層成形体の内層部分
- 2: 積層成形体の外層部分

特許出願人 東レ株式会社

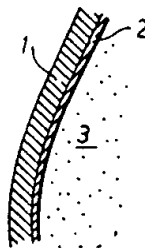
- 15 -

- 16 -

第 1 図



第 2 図



公開特許公報

昭53—9887

⑤Int. Cl. 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和53年(1978)1月28日
 B 32 B 27/30 25(9) A 11 2102—37
 B 32 B 27/28 # 94 A 52 6829—54 発明の数 1
 A 61 M 1.03 94 A 213.4 6653—54 審査請求 未請求
 A 61 M 5/00 94 H 0 6829—54
 A 61 M 25/00

(全 5 頁)

⑤積層成形体

④特 願 昭51—83970

④出 願 昭51(1976)7月16日

④発 明 者 田中千秋

名古屋市港区大江町9—1 東

レ株式会社名古屋事業場内

同 須山雅好

名古屋市港区大江町9—1 東

レ株式会社名古屋事業場内

同 後藤晴司

④発 明 者 平塚元紀

名古屋市港区大江町9—1 東

レ株式会社名古屋事業場内

依田直也

名古屋市港区大江町9—1 東

レ株式会社名古屋事業場内

④出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目

2番地

明 細 書

1 発明の名称

積層成形体

2 特許請求の範囲

可塑化されたポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドを外層1とし、ポリエーテルエスチルエラストマーの薄い層を内層2とする積層成形体。

3 発明の詳細な説明

本発明はポリエスチルエラストマーとポリ塩化ビニルからなる積層成形体に関するものである。その目的とするところは柔軟で、かつ透明性を有し、かつポリ塩化ビニルに含まれるモノマー(MVC)や各種可塑剤などが成形体内容物中に溶出したりすることのない衛生性の面からも優れた管や袋(積層チューブや積層バッグ、積層ボトル)のような形態の積層構造体を提供することであり、とくに好ましくは医療用に適した種々の形態の積層構造体を提供することである。

輸血セット、輸液セット、カテーテル、人工心肺回路など医療用チューブ材料としては軟質ポリ塩化ビニル樹脂とシリコンゴムが広く用いられている。特にポリ塩化ビニルは透明で、かつ柔軟であるために最も広く使用されている一方、最近幾つかの問題点が提起されるようになった。その1は製品からの可塑剤の溶出である。可塑剤含有量は一般に非常に大量であり、柔軟化のための可塑剤として有用なものはその有毒性が懸念されるものが多い。その2に塩化ビニルモノマーの溶出であり、その3は熱安定剤として用いた鉛、錫、カドミウム、バリウムなどの金属イオンが溶出することである。すなわち可塑化された軟質塩化ビニル材料は透明、柔軟かつ安価であるためディスプレイ医用材料として発展をとげてきたが、可塑剤、モノマー、安定剤などの溶出に起因する安全性の面で問題がある。一方シリコンゴムは安全性では全く問題がないが透明性に欠け、また機械的強度が不十分であるためその用途は限定される。

最近になつてポリウレタンエラストマーやポリエステルエラストマーからの医療用材料を開発した例が知られるものの、ポリウレタンエラストマーは柔軟性や着色することに問題があり、生体反応性の面からも劣っている。またポリエステルエラストマーのみからなる医療用材料は安全性では最も優れた材料ではあるが柔軟性と透明性に問題があり、これを満足させると粘着性が大きくなりすぎて成形できなくなる。

本発明の目的の一つは、かかる従来の材料の欠点に鑑み、柔軟性、透明性に優れ、かつ安全衛生性にも優れた医療用材料を提供するものである。

本発明者らはポリエーテルエステルエラストマーがポリ塩化ビニルとの親和性が大であることに着目し、ポリ塩化ビニルの内層としてうすくポリエーテルエステルエラストマーの層を形成させれば両層の接着面は強固でかつポリ塩化ビニルの柔軟性、透明性を何ら損うことなく、安全性を改善できることを見出し本発明に到

達した。

すなわち本発明は可塑化されたポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドを外層とし、ポリエーテルエステルエラストマーの薄い層を内層とすること、を特徴とする積層成形体を提供する。

本発明におけるポリエーテルエステルエラストマーとは(A)300よりも小さい分子量を有する少なくとも1種のジカルボン酸、(B)250よりも小さい分子量を有する少なくとも1種のジオール、および(C)600~6000の分子量を有する少なくとも1種の長鎖グリコールから誘導された共重合体である。

ジカルボン酸(A)とジオール(B)からはポリエーテルエステルエラストマーのハードセグメントが構成される。300よりも小さい分子量を有するジカルボン酸とはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-および1,5-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン

- 3 -

酸、シユウ酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体などであり、これらは2種以上共重合して用いてもよい。これらのジカルボン酸と反応して短鎖ポリエステルを形成する250よりも小さい分子量を有するジオール(B)とはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどのアルキレングリコールや、1,4-シクロヘキサジメタノールなどのシクロアルキレングリコールなどである。中でも最も適したジカルボン酸とジオールの組み合わせとしては、ジカルボン酸としてテレフタル酸を酸成分の50~100モル%残りの50~0モル%のジカルボン酸成分としてイソフタル酸、フタル酸、アジピン酸などを共重合して用い、またジオール成分として1,4-ブタンジオールもしくは1,6-ヘキサジオールを主成分として用いたものである。かかる

- 4 -

組み合わせが本発明で好適である理由は成形性、耐化学薬品性や殺菌時の耐熱性などに優れるばかりでなく、ポリ塩化ビニル樹脂との親和性が特に良好で積層界面の剝離などの問題が全くない。

分子量300以下のジカルボン酸(A)と反応して長鎖エーテルエステルソフトセグメントを形成する長鎖グリコール(C)とは、ポリエチレングリコール、ポリ(1,2-および1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体などのポリ(アルキレンオキシド)グリコールが挙げられ、これらのうちでも特にポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールが耐熱性、耐加水分解性、耐薬品性をはじめ、ポリエーテルエステルに与える弾性性能などで好適である。

ポリ(アルキレンオキシド)グリコールの数平均分子量は600~6000より好ましくは600~4500であり、分子量が大きすぎる

とポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位自体が結晶性を持つようになつて、弾性機能を失ふことになり、また相溶性も悪くなる。逆に分子量が600以下ではポリエステルハードブロックの長さが短くなりすぎるためにこの場合も弾性が失われ、耐化学薬品性も低下する。コポリエーテルエステル中、ポリエーテルエステルソフトセグメント/ポリエステルハードセグメントの占める割合は重量比で85/15~10/90になるようにする必要がある。85/15以上ではポリエーテルエステルのポリ塩化ビニル樹脂への親和性が低下し、かつポリ塩化ビニル樹脂中の可塑剤溶出を抑制する効果が小さくなる。また10/90以下ではポリエーテルエステルの柔軟性が失われ、さらに硬化速度が極めておそくなるために成形性や透明性も悪くなる。

本発明の積層成形体調製のための好適なるコポリエーテルエステルエラストマーの物理的性質としては融点が130~180℃、オルトク

ロロフェノール中、0.5%濃度、30℃の条件下で測定した固有粘度が0.8以上3.0以下のものである。この範囲の融点のコポリマーが適しているのは押出ラミネーションする際に塩化ビニル樹脂の熱分解を防げるためであり、コポリエーテルエーテルを溶媒に溶かして溶液コーティングする場合には180℃以上の融点のものも使用できる。また溶液粘度は成形安定性および機械的強度の面から上記範囲が好ましい。

本発明の積層成形体を構成する他の一成分である可塑化されたポリ塩化ビニル樹脂コンパウンドとは、可塑剤を10~60重量%含有するポリ塩化ビニルであり、ポリ塩化ビニルに20モル%以内で他のビニル系ポリマー例えばポリ塩化ビニリデンやポリ酢酸ビニルが共重合されていてもよい。可塑剤としてはジエチルヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート、エポキシ化油脂など一般的なポリ塩化ビニルを可塑

- 7 -

化する可塑剤が使用できる。またポリ塩化ビニル樹脂を柔軟化し、かつポリエーテルエステル層との接着性を高めるためにポリエーテルエステル自体をポリ塩化ビニルにブレンドして用いることも可能である。

本発明の積層成形体は軟質ポリ塩化ビニル樹脂層を外層とし、ポリエーテルエステル層を内層とするチューブまたはホース、ボトル(びん)バッグ(袋)などの形態をもつ積層成形体であり、例えば第1図に示すチューブであればチューブ内を通る液またはガス3と接するチューブの内層2をポリエーテルエステルエラストマーの薄い層にし、その外側の層1を可塑化されたポリ塩化ビニルコンパウンドとするのである。

また第2図に示すビンの一部をもつて説明すれば液またはガス3と接する内側層2を上記同様ポリエーテルポリエステルエラストマーで形成し、その外側層1をポリ塩化ビニルコンパウンドの厚い層で形成するのである。

この場合、積層成形体の厚み構成比は内層/

- 8 -

外層1/1~0.01/1程度の範囲が好適である。すなわちポリエーテルエステル層単独では好ましい柔軟化と透明性、成形性を同時に達成することができないが、ポリエーテルエステル層を薄くポリ塩化ビニル外層に積層することによつてポリ塩化ビニルの柔軟性や透明性を何ら損うことなく可塑剤や塩ビモノマーなどの溶出のない安全衛生性に優れた積層物とすることができる。したがつてポリ塩化ビニル樹脂外層に対しほぼ同じ厚みより小さく約1/100より厚く積層する。一般に医療用塩化ビニル材料では1mm厚み程度が使用に好適であるためポリエーテルエステル内層厚みは10ミクロン~0.5mm程度である。

本発明の積層成形体の成形方法としてポリエーテルエステルエラストマーと可塑化ポリ塩化ビニル樹脂とを1段にて積層し多層構造化する方法が好ましい。すなわち130~180℃に加熱された通常の直接複合押出機を用いポリエーテルエステルと可塑化塩ビとを同時にチュー

ブ、シート、ボトル状に押出し（チューブ、ボトルの場合はポリエーテルエステルが内層になるようにする）、冷却バスやモールド、ドラムなど適当な固化装置を利用して形態保持性を与える。積層シートはポリエーテルエラストマー層が内側なるようにして熱接着や接着剤を塗布することにより袋状に成形する。またポリエーテルエステルをあらかじめ調製した塩ビシート上に直接ラミネートしたり溶液をコーティングするなどの方法によつても積層物化することが可能である。

本発明の積層構造体は医療用材料例えば輸液セット、輸血セット、血液バッグ、輸液バッグ、人工透析回路、静脈カテーテル、シート型人工肺、人工心肺回路など各種医用チューブ、カテーテル、バッグなどは勿論、さらに透明性、柔軟性および耐化学薬品性、耐加水分解性などを利用して薬液移送チューブ、薬液保存バッグなどをはじめ各種のチューブ、ボトル、バッグ類としても利用できる。

- 1 1 -

ーブは透過率 0.3% と透明性に優れており、曲げ弾性率は 180 kg/cm^2 で柔軟性に富みヤング（チューブの折れ曲がり）が発生しにくい。またポリエーテルエステルとポリ塩化ビニル両層の界面の接着は強固で、熱水（ 90°C ）で 3 時間処理した後も強く接合していた。

実施例 2

テレフタル酸ジメチル 8.5 部、フタル酸ジメチル 5.43 部、1,4-ブタンジオール 9.45 部および数平均分子量約 800 のポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール 70.0 部から実施例 1 にしたがってポリエーテルエラストマーを作った。ついでこのポリエーテルエステルとジエチルヘキサフルレート（DEHP）を可塑剤として 30% 含有するポリ塩化ビニル樹脂とを 170°C に加熱した直接複合押出機に導き、Tダイからポリ塩化ビニル $0.4 \sim 1.0 \text{ mm}$ ポリエーテルエステル $0.6 \sim 0.8 \text{ mm}$ 、厚み総計 1 mm の厚み構成の積層または単層シートとして押出した。積層シートをポリエーテルエステル層を

以下に実施例によつて本発明の具体例を詳細に説明する。

実施例 1

テレフタル酸 13.9 部、イソフタル酸 5.98 部、1,4-ブタンジオール 21.6 部および数平均分子量が約 1000 のポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール 20.0 部を精留塔付き反応器に仕込み、 210°C で 2 時間常圧エステル化後、30 分間で 245°C に昇温し、 0.3 mmHg の減圧下重合させ、ポリブチレンテレフタレート／ポリブチレンイソフタレート／ポリ（テトラメチレンオキシド）グリコール共重合体とした。

このポリエーテルエステルと、ジエチルヘキサフルレート（DEHP）を可塑剤として 35% 重量含有するポリ塩化ビニル樹脂とを 160°C に加熱された直接複合押出機に導き、ダイスを通して円筒状に水中に押出し、外径 10 mm 、内径 8 mm で、内層の厚み 0.1 mm および内外層厚み総計 1.0 mm の積層チューブとした。この積層チュ

- 1 2 -

内側にして折り曲げ 3 すみをヒートシールした後血液 200 cc を注入して 5°C の冷蔵庫中に 1 カ月保存した。保存液中に含まれる DEHP の濃度はポリエーテルエステル内層によつて大幅に抑制されることが明白である。またポリエーテルエステル層が厚くなりすぎると透明性および柔軟性が低下し好ましくない。

第 1 表

		本 発 明			比 較 例	
厚 み 構 成	ポリエーテルエステル内層	0.20	0.10	0.05	—	0.60
	ポリ塩化ビニル外層	0.80	0.90	0.95	1.00	0.40
透 明 性		○	○	○	○	△
透 過 率 (%)		85	84	85	85	75
柔 軟 性		○	○	○	○	×
曲げ弾性率 (kg/cm^2)		160	150	145	140	220
溶 出 性		○	○	○	×	○
DEHP 溶出量 (ppm)		<0.1	0.2	1.5	35	<0.1

(19) Patent Office of Japan

Gazette of Unexamined Patent Applications

(11) Unexamined Patent Publication [Kokai] No.: **Showa 53-9887**

(43) Disclosure Date (laid open for inspection): January 28, 1978

(51) Int. Cl. ²	Domestic Auxiliary Cl.	(52) Jpn. Cl.	Patent Office Ref. No.
B 32 B 27/30		25(9) A 11	2102-37
B 32 B 27/28 //		94 A 52	6829-54
A 61 M 1/03		94 A 213.4	6653-54
A 61 M 5/00		94 H 0	6829-54
A 61 M 25/00			

Request for examination: not yet filed

Number of claims: 1 (Total of 5 pages)

(54) Title of the Invention: LAMINATED FORMED BODIES

(21) Patent Application No.: Showa 51-83,970

(22) Application Date: July 16, 1976

(72) Inventor: Senshu TANAKA
Toray Industries, Inc.
Nagoya Works
9-1 Oe-cho, Minato-ku, Nagoya-shi

(72) Inventor: Masayoshi SUYAMA
Toray Industries, Inc.
Nagoya Works
9-1 Oe-cho, Minato-ku, Nagoya-shi

(72) Inventor: Kiyoshi GOTO
Toray Industries, Inc.
Nagoya Works
9-1 Oe-cho, Minato-ku, Nagoya-shi

(72) Inventor: Motonori HIRATSUKA
Toray Industries, Inc.
Nagoya Works
9-1 Oe-cho, Minato-ku, Nagoya-shi

(72) Inventor: Naoya KINUTA
Toray Industries, Inc.
Nagoya Works
9-1 Oe-cho, Minato-ku, Nagoya-shi

(71) Applicant: Toray Industries, Inc.
2-2 Nihonbashi-muromachi, Chuo-ku, Tokyo

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Laminated Formed Bodies

2. Claim

A laminated formed body in which a plasticized polyvinyl chloride resin compound serves as the outer layer 1 and a thin layer of a polyetherester elastomer serves as the inner layer 2.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to laminated formed bodies composed of a polyester elastomer and a polyvinyl chloride. The object of the invention is to provide laminated structures in the form of tubing or bags (laminated tubing, laminated bags, laminated bottles) that are flexible, have transparency, and are excellent in terms of their hygienic properties, with no elution of the monomers (MVC) or the various plasticizers present within the polyvinyl chloride into the contents of the formed bodies, and in particular to provide laminated structures in various forms that are suitable for medical use.

Soft polyvinyl chloride resins and silicone rubbers are widely used as medical tubing materials, such as in transfusion sets, infusion sets, catheters, and lines for artificial heart-lung devices. Because polyvinyl chloride in particular is transparent and flexible, it is the most widely used, but a number of problems with this have arisen recently. One problem is the elution of plasticizers from the product. The plasticizer content is generally very high, and so there has been a great deal of concern over the toxicity of substances that are useful as plasticizers for increasing the flexibility. A second problem is the elution of vinyl chloride monomers, and a third problem is the elution of metal ions such as lead, tin, cadmium and barium that are used as heat stabilizers. In other words, because plasticized soft vinyl chloride materials are transparent, soft and inexpensive, there has been a growth in the use of these as disposable medical materials, but problems with safety arise from the elution of plasticizers, monomers, stabilizers and the like. On the other hand, silicone rubbers pose no problems whatsoever in terms of safety, but applications for these are limited because they lack transparency and do not have adequate mechanical strength.

Although there have been some cases recently in which medical materials were developed from polyurethane elastomers and polyester elastomers, the elasticity and coloration of polyurethane elastomers poses problems, in addition to which these materials are inferior in terms of bioreactivity as well. Medical materials composed entirely of polyester elastomers are

the best in terms of safety, but their elasticity and transparency are inadequate; satisfying these properties results in too high a degree of tackiness, which makes molding or forming impossible.

In light of the drawbacks of these prior-art materials, one object of the present invention is to provide medical materials having excellent flexibility and transparency, as well as excellent safety and hygienic properties.

Noting that polyetherester elastomers have a large affinity with polyvinyl chloride, the inventors found that when a thin layer of polyetherester elastomer is formed as an inner layer to polyvinyl chloride, the bonded surface between both layers is secure, thereby making it possible to improve the safety without in any way compromising the flexibility and transparency of the polyvinyl chloride. This discovery ultimately led to the present invention.

That is, the present invention provides laminated formed bodies in which a plasticized polyvinyl chloride resin compound serves as the outer layer and a thin layer of a polyetherester elastomer serves as the inner layer.

The polyetherester elastomer in the present invention is a copolymer derived from (A) at least one type of dicarboxylic acid having a molecular weight smaller than 300, (B) at least one type of diol having a molecular weight smaller than 250, and (C) at least one type of long-chain glycol having a molecular weight of from 600 to 6000.

The dicarboxylic acid (A) and the diol (B) make up the hard segments of the polyetherester elastomer. Dicarboxylic acids having a molecular weight of less than 300 include aromatic dicarboxylic acids such as terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, 2,6- and 1,5-naphthalenedicarboxylic acid; alicyclic dicarboxylic acids such as 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid and 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid; and aliphatic dicarboxylic acids such as oxalic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid and sebacic acid. It is also possible to copolymerize and use two or more of these. The diol (B) having a molecular weight of less than 250 that reacts with these dicarboxylic acid to form short-chain polyester may be an alkylene glycol such as ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol and 1,6-hexanediol; or a cycloalkylene glycol such as 1,4-cyclohexane dimethanol. Of these, the most suitable combinations of dicarboxylic acid and diols are those where terephthalic acid represents 50-100 mol% of the dicarboxylic acid component, with isophthalic acid, phthalic acid, adipic acid or the like being copolymerized as the remaining 0-50 mol% of the dicarboxylic acid component, and the diol component consists primarily of 1,4-butanediol or 1,6-hexanediol. The reason why these combinations are preferable in the present invention is not only their excellent formability, chemical resistance and heat resistance at the time of sterilization, but also because the affinity with polyvinyl chloride resin is especially good and poses no problems such as peeling at the lamination interface.

Examples that may be cited of the long-chain glycol (C) which reacts with the dicarboxylic acid (A) having a molecular weight of less than 300 to form the long-chain etherester soft

segments include poly(alkylene oxide) glycols such as polyethylene glycol, poly(1,2- and 1,3-propylene oxide) glycol, poly(tetramethylene oxide) glycol, and copolymers of ethylene oxide and propylene oxide. Of these, poly(tetramethylene oxide) glycol are especially preferable because of their heat resistance, hydrolysis resistance, and resistance to chemicals, and also because of the elastic performance they impart to polyetheresters as well as other properties.

The number-average molecular weight of poly(alkylene oxide) glycol is 600 to 6000, and preferably 600 to 4500. When the molecular weight is too large, the poly(alkylene oxide) glycol units themselves become crystalline, resulting in a loss in the elastic performance and also a decline in compatibility. On the other hand, when the molecular weight is less than 600, the length of the polyester hard blocks becomes too short, in which case there is also a loss in elasticity and a decline in the chemical resistance. It is necessary that the ratio of the copolyetherester represented by the polyetherester soft segment/polyester hard segment become from 85/15 to 10/90. When this is greater than 85/15, the affinity of the polyetherester to the polyvinyl chloride resin decreases, as a result of which the plasticizer elution-suppressing effect within the polyvinyl chloride resin becomes small. On the other hand, when this is smaller than 10/90, the flexibility of the polyetherester is lost and the curing speed becomes very slow, thereby resulting in declines in the moldability and the transparency.

The physical properties of copolyetherester elastomers ideal for preparing the laminated formed bodies of the present invention are a melting point of 130-180°C and an intrinsic viscosity, as measured at 30°C and at a concentration of 0.5% in o-chlorophenol, of at least 0.8 but no more than 3.0. Copolymers having a melting point in this range are suitable for avoiding the thermal decomposition of the vinyl chloride resin. In cases where a copolyetherester is dissolved in a solvent and solution-coated, use can be made of [a copolyetherester elastomer] having a melting point of at least 180°C. A solution viscosity within the above-indicated range is preferable from the standpoint of the forming stability and the mechanical strength.

The plasticized polyvinyl chloride resin compound serving as the other ingredient making up the laminated formed bodies of the present invention is a polyvinyl chloride containing 10-60% by weight of plasticizer. No more than 20 mol% of other vinyl polymers, such as polyvinylidene chloride or polyvinyl acetate, may also be copolymerized with the polyvinyl chloride. The plasticizers used may be phthalic acid esters such as diethyl hexyl phthalate, dioctyl phthalate and dibutyl phthalate, and common plasticizers that plasticize polyvinyl chloride, such as dioctyl adipate, dioctyl sebacate and epoxidized fats and oils. Moreover, the polyetherester itself can be used by blending it into the polyvinyl chloride in order to soften the polyvinyl chloride resin and increase its adhesion to the polyetherester layer.

The laminated formed bodies of the present invention take the form of tubing or hose, bottles or bags, etc., in which a soft polyvinyl chloride resin layer serves as the outer layer and a polyetherester layer serves as the inner layer. When this is the tubing shown in Fig. 1, for

example, the inner layer 2 of the tubing that is in contact with the liquid or gas 3 passing through the tubing is made of a thin layer of polyetherester elastomer, and the layer 1 on the outside thereof is a plasticized polyvinyl chloride compound.

This can be explained for a portion of the bottle shown in Fig. 2, in which the inner layer 2 that comes into contact with a liquid or gas 3 is formed of a polyether polyester elastomer like that described above, and the outer layer 1 is formed of a thick layer of polyvinyl chloride compound.

In this case, the thickness ratio (inner layer/outer layer) of the laminated formed body should preferably be within a range of about 1/1 to 0.01/1. That is, with just a polyetherester layer by itself, it is impossible to simultaneously achieve good flexibility, transparency and moldability, but by making the polyetherester layer thin and laminating onto this a polyvinyl chloride outer layer, a laminate can be obtained from which plasticizers and vinyl chloride monomers do not elute and which thus have excellent stable hygienic properties without any loss whatsoever in the flexibility and transparency of the polyvinyl chloride. Therefore, this [polyetherester layer] is laminated at a thickness that is essentially less than the thickness of the polyvinyl chloride resin outer layer, but is greater than about 1/100th of the outer layer thickness. A thickness of about 1 mm is generally preferable in vinyl chloride materials for medical use, and so the inner layer thickness of the polyetherester is set at from about 10 microns to 0.5 mm.

The method of forming the laminated formed bodies of the present invention is preferably a method in which the polyetherester elastomer and the plasticized polyvinyl chloride resin are laminated in a single step so as to form a multilayer structure. That is, the polyetherester and the plasticized vinyl chloride are simultaneously extruded into the form of tubing, sheets, or bottles (this being done, in the case of tubing and bottles, such that the polyetherester becomes the inner layer) using, for example, a conventional direct multicomponent extruder that has been heated to 130-180°C, following which, shape retention is imparted with the use of a suitable solidification apparatus such as a cooling bath, a mold or a drum. Laminated sheets are formed into a bag by heat sealing or the application of an adhesive, with the polyester elastomer layer on the inside. In addition, it is possible to obtain a laminate by a method such as directly laminating the polyetherester onto a vinyl chloride sheet that has been prepared beforehand, or coating [it thereupon as] a solution.

The laminated structure of the present invention can be used in medical materials, including of course various types of medical tubings, catheters and bags such as infusion sets, transfusion sets, blood bags, infusion bags, dialysis lines, intravenous catheters, sheet-type oxygenators and artificial heart-lung lines. In addition, by taking advantage also of such properties as the transparency, flexibility, resistance to chemicals and hydrolysis resistance, [these laminated structures] can also be used in various types of tubing, bottles and bags, such as tubing for the transfer of drug solutions and bags for holding drug solutions.

Specific embodiments of the present invention are described in the following examples.

Example 1

After adding 13.9 parts of terephthalic acid, 5.98 parts of isophthalic acid, 21.6 parts of 1,4-butanediol and 20.0 parts of poly(tetramethylene oxide) glycol having a number-average molecular weight of about 1000 to a reactor equipped with a fractionating column and carrying normal-pressure esterification at 210°C for two hours, the temperature was raised to 245°C over a period of 30 minutes and polymerization was carried out under a vacuum of 0.3 mmHg, thereby giving a polybutylene terephthalate/polybutylene isophthalate/poly(tetramethylene oxide) glycol copolymer.

This polyetherester and polyvinyl chloride resin containing 35% by weight of diethylhexyl phthalate (DEHP) as the plasticizer were sent to a direct multicomponent extruder heated to 160°C, passed through a die, and extruded into water in the form of a tube, thereby giving a laminated tube having an outer diameter of 10 mm, an inner diameter of 8 mm, an inner layer thickness of 0.1 mm and a combined inner and outer layer thickness of 1.0 mm. This laminated tubing had a transmittance of 83%, representing an excellent transparency. In addition, the flexural modulus was 180 kg/cm², indicating that this had good flexibility and was not readily subject to kinking. Moreover, bonding at the interface between the polyetherester layer and the polyvinyl chloride layer was secure, and this remained strongly bonded even after three hours of treatment in hot water (90°C).

Example 2

A polyetherester elastomer was prepared in accordance with Example 1, using 81.5 parts of dimethyl terephthalate, 54.3 parts of dimethyl phthalate, 94.5 parts of 1,4-butanediol and 70.0 parts of poly(tetramethylene oxide) glycol having a number-average molecular weight of about 800. Next, this polyetherester and a polyvinyl chloride resin containing 30% of diethylhexyl phthalate (DEHP) as the plasticizer were fed to a direct multicomponent extruder heated to 170°C, and extruded from a T-die as a laminated or single-ply sheet with a construction in which the thickness of the polyvinyl chloride layer was 0.4-1.0 mm, the thickness of the polyetherester layer was 0.6-0 [sic] mm, and the total thickness was 1 mm. The laminated sheet was folded with the polyetherester layer on the inside and the three corners were heat-sealed, following which [the resulting bag] was filled with 200 cc of blood and this was stored at 5°C for one month in a refrigerator. It was apparent that the concentration of DEHP present within the stored liquid is greatly suppressed by the inner layer of polyetherester. Moreover, when the polyetherester layer becomes too thick, the transparency and elasticity decrease, which is undesirable.

Table 1

		[Working examples of] the present invention			Comparative examples	
Thickness constitution	Polyetherester inner layer	0.20	0.10	0.05	—	0.60
	Polyvinyl chloride outer layer	0.80	0.90	0.95	1.00	0.40
Transparency (transmittance, in %)		○ 83	○ 84	○ 85	○ 85	△ 75
Elasticity (flexural modulus, in kg/cm ²)		○ 160	○ 150	○ 145	○ 140	× 220
Elution properties (amount of DEHP elution, in ppm)		○ <0.1	○ 0.2	○ 1.3	× 35	○ <0.1

Example 3

The polyetherester obtained in Example 1 was prepared as a film having a thickness of 50 μm by a hot-pressing method.

In addition, a sheet (0.8 mm) of plasticized polyvinyl chloride containing 35% of dioctyl phthalate was prepared and the two were heat-sealed for two seconds at a pressure of 1 kg/cm² with a heat sealer heated to 180°C. The stress required for delamination by T-peeling the interface was more than 1000 g/cm. Even when hot-water treatment was carried out (at 100°C for 3 hours), essentially 100% of the bond strength was retained.

For the sake of comparison, films made of polyethylene terephthalate (A), poly(e-caprolactam) (B), a 50/50 (molar ratio) copolymer of e-caprolactam and lauro lactam (C), a polyester-type urethane (D; "Paraprene" 26S, Nippon Polyurethane), and a polyether-type urethane (E; "Elastoran" E385F, Nippon Elastoran) were each bonded under the same conditions with plasticized polyvinyl chloride sheets, but the bond strength in each of these cases was very low.

Initial bond strength (g/cm)

Hot-water treatment

A ~ 0

—

B ~ 0

—

C ~ 0

—

D 40

Peeling

E 20

Peeling

* Transliterated proper names for which an English equivalent could not be confirmed are enclosed within quotation marks.—The Language Service.

4. Brief Description of the Diagrams

Fig. 1 is a cross-sectional diagram of tubing serving as an embodiment of the medical laminated formed bodies according to the present invention, and Fig. 2 is a partially cutaway view of a bottle.

Explanation of the Main Symbols

- 1: Inner layer portion of laminated formed body
- 2: Outer layer portion of laminated formed body

Patent Applicant: Toray Industries, Inc.

Fig. 1

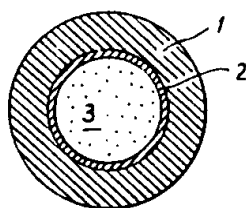
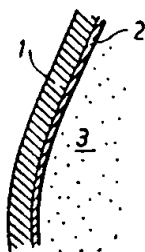


Fig. 2





The Language Service, Inc.

806 Main Street • Poughkeepsie, New York 12603

Telephone: (914) 473-4303
24-hour Fax: (914) 473-4467
Modem: (914) 473-0216
e-mail: tis@mhv.net

Certificate of Accuracy

State of New York

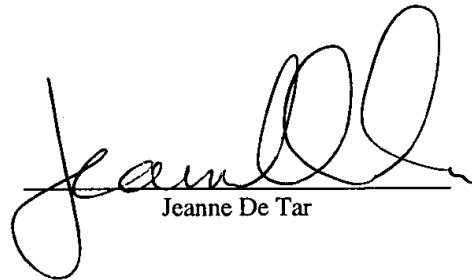
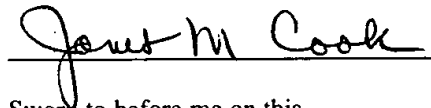
) ss.

County of Dutchess

TRANSLATION FROM JAPANESE INTO ENGLISH

I, Jeanne De Tar, Manager of THE LANGUAGE SERVICE, Inc., translation bureau at 806 Main Street, Poughkeepsie, New York, hereby certify that the attached translation of Unexamined Patent Publication [Kokai] No. Showa 53-9887 dated January 28, 1978, was prepared by Frederic Metreud from the original document submitted to him in the Japanese language.

I further certify that I know Frederic Metreud to be a professional translator thoroughly familiar with the Japanese and English languages and that the attached translation is a true, complete, and correct English version of the original document to the best of my knowledge and belief.


Jeanne De Tar

Sworn to before me on this
5th day of June, 1997
Poughkeepsie, New York

JANET M. COOK
NOTARY PUBLIC, STATE OF NEW YORK
12603
1998

**Corporate Member
AMERICAN TRANSLATORS ASSOCIATION**